

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 9 日 (09.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/083021 A1(51) 国際特許分類⁷: C09D 175/04, C08G 18/78, C09D 5/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001387

(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 1 日 (01.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-056294 2004 年 3 月 1 日 (01.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ポリウレタン工業株式会社 (NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO., LTD) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目 1 番 2 3 号 Tokyo (JP).

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 泉 直考 (IZUMI, Naotaka) [JP/JP]; 〒2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町 4 4 0 番地 日本ポリウレタン工業株式会社 総合技術研究所内 Kanagawa (JP). 森島 剛 (MORISHIMA, Takeshi) [JP/JP]; 〒2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町 4 4 0 番地 日本ポリウレタン工業株式会社 総合技術研究所内 Kanagawa (JP). 大木 育 (OHKI, Iku) [JP/JP]; 〒2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町 4 4 0 番地 日本ポリウレタン工業株式会社 総合技術研究所内 Kanagawa (JP). 池本 満成 (IKEMOTO, Mitsushige) [JP/JP]; 〒2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町 4 4 0 番地 日本ポリウレタン工業株式会社 総合技術研究所内 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

- すべての指定国のための発明者の特定に関する申立て (規則 4.17(i))
- すべての指定国のための出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則 4.17(ii))
- すべての指定国のための先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て (規則 4.17(iii))
- すべての指定国のための先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て (規則 4.17(iii))
- すべての指定国のための先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て (規則 4.17(iii))
- すべての指定国のための先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て (規則 4.17(iii))
- すべての指定国のための先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て (規則 4.17(iii))
- US のみのための発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYURETHANE EMULSION FOR WATER-BASED ONE-PACK TYPE COATING MATERIAL

(54) 発明の名称: 水性一液コーティング剤用ポリウレタンエマルジョンの製造方法

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a process for producing a polyurethane emulsion for water-based one-pack type coating materials which is safe for environmental preservation, is excellent in productivity and storage stability, and gives a coating film excellent in alkali resistance, solvent resistance, etc. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] The process for producing a polyurethane emulsion for water-based one-pack type coating materials is characterized by reacting an organic diisocyanate (a1), a high-molecular polyol (a2), and a carboxylated low-molecular glycol (a3) to produce a carboxylated isocyanate-terminated urethane prepolymer (A), mixing the prepolymer (A) with a polyisocyanate (B) having a nonionic polar group, neutralizing the carboxy groups contained in the resultant system with a neutralizing agent (C), and then emulsifying the mixture in water to conduct a chain extension reaction with water or an amine.

(57) 要約: 【課題】 環境に配慮して安全であり、生産性や貯蔵安定性、被膜の耐アルカリ性や耐溶剤等に優れた水性一液コーティング剤用のポリウレタンエマルジョンの製造方法を提供する。【解決手段】 有機ジイソシアネート (a1)、高分子ポリオール (a2)、及びカルボキシル基含有低分子グリコール (a3) を反応させて、カルボキシル基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (A) を製造し、これとノニオン性極性基含有ポリイソシアネート (B) を混合してから、系中のカルボキシル基を中和剤 (C) にて中和させ、その後前記混合物を水に乳化させ、水又はアミンによる鎖延長反応を行うことを特徴とする、水性一液コーティング剤用ポリウレタンエマルジョンの製造方法により解決する。

WO 2005/083021 A1



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

水性一液コーティング剤用ポリウレタンエマルジョンの製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、水性一液コーティング剤用ポリウレタンエマルジョンの製造方法に関するものである。更に詳細には、環境に配慮して安全であり、生産性や貯蔵安定性、被膜の耐水性や耐溶剤等に優れた水性一液コーティング剤用のポリウレタンエマルジョンの製造方法に関するものである。

背景技術

- [0002] 有機溶剤を多く含有するコーティング剤は、人体への悪影響、爆発火災等の安全衛生上の問題、また、大気汚染等の公害問題を有する。そこで、これらの問題点を改善するため、近年水性システム開発が活発に行われている。一方、ウレタン系コーティング剤は、様々な基材に対して良好な密着性を示す。そこで、水性ウレタン系のコーティング剤の要望が高まっている。
- [0003] 特許文献1では、カルボキシル基及びイソシアネート基を有し、該カルボキシル基を塩基性化合物で中和することにより水分散性となるウレタンプレポリマーと、非水乳化性ポリイソシアネートを混合し、これを水に乳化・鎖延長させた水性ポリウレタン樹脂が示されている。
- [0004] 特許文献1：特開平7-188371号公報
- [0005] しかしながら特許文献1に記載された水性ウレタン樹脂では、被膜物性がまだ不十分であることが判明した。

発明の開示

発明の効果

- [0006] 本発明により、環境に配慮して安全であり、生産性や貯蔵安定性、被膜の耐アルカリ性や耐溶剤等に優れた水性一液コーティング剤の提供が可能となる。

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、環境に配慮して安全であり、生産性や貯蔵安定性、被膜の耐アルカリ性や耐溶剤等に優れた水性一液コーティング剤の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明は、前述の課題を解決するため検討されたものであり、特定のポリイソシアネートを水に乳化させて鎖延長反応を行って得られたポリウレタンエマルジョンが水性一液コーティング剤に適していることを見だし、本発明を完成させるに至った。
- [0009] すなわち本発明は、次の(1)～(5)に示されるものである。
- [0010] (1)有機ジイソシアネート(a1)、高分子ポリオール(a2)、及びカルボキシル基含有低分子グリコール(a3)を反応させて、カルボキシル基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)を製造し、これとノニオン性極性基含有ポリイソシアネート(B)を混合してから、系中のカルボキシル基を中和剤(C)にて中和させ、その後前記混合物を水に乳化・水による鎖延長反応させることを特徴とする、水性一液コーティング剤用ポリウレタンエマルジョンの製造方法。
- [0011] (2)有機ジイソシアネート(a1)、高分子ポリオール(a2)、及びカルボキシル基含有低分子グリコール(a3)を反応させて、カルボキシル基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)を製造し、これとノニオン性極性基含有ポリイソシアネート(B)を混合してから、系中のカルボキシル基を中和剤(C)にて中和させ、その後前記混合物を水に乳化させてアミンによる鎖延長反応を行うことを特徴とする、水性一液コーティング剤用ポリウレタンエマルジョンの製造方法。
- [0012] (3)有機ジイソシアネート(a1)が、脂肪族ジイソシアネート及び／又は脂環族ジイソシアネートであることを特徴とする、前記(1)又は(2)の製造方法。
- [0013] (4)高分子ポリオール(a2)が、カーボネート骨格を有することを特徴とする、前記(1)～(3)のいずれかの製造方法。
- [0014] (5)ノニオン性極性基含有ポリイソシアネート(B)が、脂肪族ジイソシアネート及び／又は脂環族ジイソシアネートの、イソシアヌレート変性体又はイソシアヌレート変性を含む複合変性体であることを特徴とする、前記(1)～(4)のいずれかの製造方法。

発明を実施するための最良の形態

- [0015] 本発明を更に詳細に説明する。本発明を構成するカルボキシル基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)は、有機ジイソシアネート(a1)、高分子ポリオール(a2)、及びカルボキシル基含有低分子グリコール(a3)を反応させて得られるもの

である。

- [0016] (A)中のカルボン酸塩含有量は、0.1〜2mmol/gが好ましく、特に0.2〜1.8mmol/gが好ましい。カルボン酸塩含有量が少なすぎる場合は、目的のポリウレタンエマルジョンが得られにくい。多すぎる場合は、乳化の際の粘度の増大や被膜の耐久性低下の一因となる場合がある。
- [0017] 本発明に用いられる有機ジイソシアネート(a1)は、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシレン-1,4-ジイソシアネート、キシレン-1,3-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1,4-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシジフェニル-4,4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート、クルードトリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート等が挙げられる。また、これらのアロファネート変性体、ウレア変性体、ビウレット変性体、ウレトジオン変性体、イソシアヌレート変性体を併用してもよい。
- [0018] 本発明において好ましい有機ジイソシアネートは、被膜の強度や耐候性等を考慮すると、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートが好ましく、中でもヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが特に好ましい。
- [0019] 本発明に用いられる高分子ポリオール(a2)としては、数平均分子量500〜10,000、好ましくは500〜5,000のポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテル・エステルポリオール、ポリカーボネートポリオ

ール、ポリオレフィンポリオール等があり、これら高分子ポリオールを単独使用、又は併用しても良い。

[0020] ポリエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオールとしては、ポリカルボン酸、酸エステル、酸無水物、酸ハライド等のポリカルボン酸誘導体と、(数平均)分子量500未満の低分子ポリオール、低分子ポリアミン、低分子アミノアルコールとの反応により得られるものである。

[0021] ポリカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等が挙げられる。

[0022] (数平均)分子量500未満の低分子ポリオールとしては、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、3, 3-ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-ノルマルプロピル-1, 3-プロパンジオール、2-イソプロピル-1, 3-プロパンジオール、2-ノルマルブチル-1, 3-プロパンジオール、2-イソブチル-1, 3-プロパンジオール、2-ターシャリーブチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-ノルマルプロピル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-ノルマルブチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-3-エチル-1, 4-ブタンジオール、2-メチル-3-エチル-1, 4-ブタンジオール、2, 3-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 3, 4-トリエチル-1, 5-ペンタンジオール、トリメチロールプロパン、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ダイマー酸ジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

[0023] (数平均)分子量500未満の低分子ポリアミンとしては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロレンジアミン、ジエチレントリアミン等が挙げら

れる。

- [0024] (数平均) 分子量500未満の低分子アミノアルコールとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノプロパノールアミン等が挙げられる。また、 ϵ -カプロラクトン、アルキル置換 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、アルキル置換 δ -バレロラクトン等の環状エステル(ラクトン)モノマーの開環重合して得られるラクトン系ポリエステルポリオール等のポリエステルポリオールも好適に使用できる。
- [0025] ポリエーテルポリオールとしては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレンエーテルポリオール、ポリテトラメチレンエーテルポリオール等が挙げられる。
- [0026] ポリエーテル・エステルポリオールとしては、上記のポリエーテルポリオールと上記したポリカルボン酸誘導体から製造されるポリエステルポリオールが挙げられる。
- [0027] ポリカーボネートポリオールとしては、一般には低分子ポリオールとジエチルカーボネートの脱エタノール縮合反応、あるいは低分子ポリオールとジフェニルカーボネートの脱フェノール縮合反応、あるいは低分子ポリオールとエチレンカーボネートの脱エチレングリコール縮合反応等で得られる。ここで用いられる低分子ポリオールとしては、前述のポリエステルポリオールを得るのに用いられる低分子ポリオールが挙げられる。
- [0028] ポリオレフィンポリオールの具体例としては、水酸基末端ポリブタジエンやその水素添加物、水酸基含有塩素化ポリオレフィン等が挙げられる。
- [0029] 本発明で得られるポリウレタンエマルジョンからなる被膜の柔軟性、各種耐久性や密着性等を考慮すると、高分子ポリオール(a2)は、カーボネート骨格を有することが好ましい。
- [0030] 本発明で用いられるカルボキシル基含有低分子グリコール(a3)としては、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸等が挙げられる。
- [0031] 本発明で用いられるノニオン性極性基含有ポリイソシアネート(B)としては、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート、クルードトリレンジイソシアネート等の非変性ポリイソシアネートの他、前述の有機ジイソシアネートのウレタン変性体、ウレア変性体、アロファネート変性体、ビウレット変性体、ウレトジオン変性体、イソシアヌレート変性

体、これらの複合変性体をベースポリイソシアネートとして、これにノニオン性極性基を有する活性水素基含有化合物と反応させて得られるもの等が挙げられる。

[0032] 本発明で得られるポリウレタンエマルジョンからなる被膜の各種耐久性や密着性等を考慮すると、ノニオン性極性

基含有ポリイソシアネート(B)のベースポリイソシアネートは、脂肪族ジイソシアネート及び／又は脂環族ジイソシアネートの、イソシアヌレート変性体又はイソシアヌレート変性を含む複合変性体(以下、これらを総称してイソシアヌレート変性無黄変ポリイソシアネートという。)が好ましい。また脂肪族ジイソシアネートはヘキサメチレンジイソシアネートが好ましく、脂環族ジイソシアネートはイソホロンジイソシアネートが好ましい。

[0033] イソシアヌレート変性無黄変ポリイソシアネートについて、更に詳述する。イソシアヌレート変性無黄変ポリイソシアネートの製造方法は、1)脂肪族ジイソシアネート及び／又は脂環族ジイソシアネートに、イソシアヌレート化触媒を添加してイソシアヌレート化反応を行い、その後未反応の脂肪族ジイソシアネート及び／又は脂環族ジイソシアネートを除去する、2)脂肪族ジイソシアネート及び／又は脂環族ジイソシアネートと、前述のポリエステルポリオールを得るのに用いられる低分子ポリオールとを、ウレタン化反応させてから、イソシアヌレート化触媒を添加してイソシアヌレート化反応を行い、その後未反応の脂肪族ジイソシアネート及び／又は脂環族ジイソシアネートを除去する、3)前記1)又は2)で得られたポリイソシアネートの一部のイソシアネート基と、単官能又は多官能ポリオールとを更にウレタン化反応を行う、等が挙げられる。

[0034] 前記1)、2)の製造方法において用いられるイソシアヌレート化触媒としては、テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロオキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロオキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロオキシド、酢酸テトラメチルアンモニウム塩、酢酸テトラエチルアンモニウム塩、酢酸テトラブチルアンモニウム塩等の有機弱酸塩、トリメチルヒドロキシプロピルアンモニウムヒドロオキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロオキシド、トリエチルヒドロキシプロピルアンモニウムヒドロオキシド、トリエチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロオキシド等のトリアルキルヒドロキシキルアンモニウムヒドロオキ

サイド、酢酸トリメチルヒドロキシプロピルアンモニウム塩、酢酸トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム塩、酢酸トリエチルヒドロキシプロピルアンモニウム塩、酢酸トリエチルヒドロキシエチルアンモニウム塩等の有機弱酸塩、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の三級アミン、酢酸、カプロン酸、オクチル酸、ミリスチン酸等のアルキルカルボン酸の金属塩等が挙げられる。

[0035] イソシアヌレート化反応における触媒添加量は、反応系に対して10〜10,000ppmが好ましい。また、反応率は40%以下、更には35%以下が好ましい。イソシアヌレート化反応温度は0〜120℃が好ましく、特に好ましくは20〜100℃である。

[0036] ノニオン性極性基としては、オキシエチレン基等が挙げられる。このようなノニオン性極性基を有する活性水素基含有化合物としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、シクロヘキサノール、シクロヘキヘンメタノール等の低分子モノオール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の低分子ポリオール類、ブチルアミン、アニリン等の低分子モノアミン類、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン等の低分子ポリアミン類、フェノール、ハイドロキノン等のフェノール類等の低分子活性水素基含有化合物を開始剤として、エチレンオキシドを含むアルキレンオキシドを開環付加させることで得られる。得られるノニオン性極性基を有する活性水素基含有化合物におけるノニオン性極性基含有量は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上が特に好ましい。また、得られるノニオン性極性基含有ポリイソシアネートの粘度、被膜の耐アルカリ性等を考慮すると、開始剤は低分子モノオール類が好ましく、メタノール、エタノールが特に好ましい。

[0037] 本発明で用いられる中和剤(C)としては、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリスプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、トリスプロパノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-アミノ-2-エチル-1-プロパノール等の有機アミン類、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの無機アルカリ類、アンモニア等が挙げられるが、乾燥後の耐候性や耐アルカリ性を

向上させるためには、熱によって容易に解離する揮発性の高いもの又はポリイソシアネート硬化剤と反応するアミノアルコールが好ましく、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアミノエタノールアミンが好ましい。

[0038] なお、本発明では必要に応じてブロック剤を用いてもよい。該ブロック剤としては、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール等のフェノール系化合物；2-ヒドロキシピリジン、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール、ベンジルアルコール、メタノール、エタノール、n-ブタノール、イソブタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール系化合物；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等の活性メチレン系化合物；ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等のメルカプタン系化合物；アセトアニリド、酢酸アミド等の酸アミド系化合物、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム等のラクタム系化合物；コハク酸イミド、マレイン酸イミド等の酸イミド系化合物、イミダゾール、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール系化合物；尿素、チオ尿素、エチレン尿素等の尿素系化合物；ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトンオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム系化合物；ジフェニルアニリン、アニリン、カルバゾール、エチレンイミン、ポリエチレンイミン等のアミン系化合物が挙げられる。

[0039] 具体的な製造工程について説明する。最初に前述の有機ジイソシアネート(a1)、高分子ポリオール(a2)、及びカルボキシル基含有低分子グリコール(a3)を、水酸基<イソシアネート基の条件で反応させて、カルボキシル基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)を製造する。このとき公知のウレタン化触媒を用いてもよい。反応温度は0〜100℃が好ましく、特に好ましくは20〜90℃である。

[0040] プレポリマー製造時において、イソシアネート基に対して不活性な、有機溶剤にて任意の固形分に希釈されていてもよい。この有機溶剤としては例えば、トルエン、キシレン、スワゾール(コスモ石油株式会社製の芳香族系炭化水素溶剤)、ソルベッソ(エクソン化学株式会社製の芳香族系炭化水素溶剤)等の芳香族系溶剤、ヘキサン等の脂肪族炭化水素溶剤、シクロヘキサン、イソホロン等の脂環族炭化水素系溶剤、

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶剤、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコール3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールエチル-3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル系溶剤、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤が挙げられる。前記溶剤は1種又は2種以上含有していてもよい。

- [0041] 本発明においては、蒸気圧が高く、エマルジョン中に存在していても引火点を示すことのないグリコールエーテルエステル系溶剤やグリコールエーテル系溶剤が好ましく、特に耐加水分解性の良好なグリコールエーテル系溶剤が好ましい。
- [0042] 得られたカルボキシル基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)に、ノニオン性極性基含有ポリイソシアネート(B)を混合した後、カルボキシル基を中和剤(C)にて中和させる。ブロック剤を用いる場合は、中和前に用いたほうが、反応系内の粘度を考慮すると好ましい。なお、カルボキシル基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを中和(場合により更にブロック化)の後に、ノニオン性極性基含有ポリイソシアネート(B)を混合してもよいが、先に中和する(場合により更にブロック化)と系内の粘度が上昇し、(B)との混合作業が困難になるので、混合を先に行うのが好ましい。また、中和は乳化の前に行うことが肝要である。中和を乳化と同時又は乳化後に行うと、沈殿物や浮遊物が発生しやすい。
- [0043] (B)の質量配合比は、(A)に対して $(A)/(B) = 100/10 \sim 100/100$ が好ましく、特に $(A)/(B) = 100/20 \sim 100/100$ が好ましい。(B)が少なすぎる場合は、被膜の強度や耐久性が不十分となりやすい。(B)が多すぎる場合は、乳化が困難となりやすい。
- [0044] なお、ブロック化を行う場合は、その反応温度は、 $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $30 \sim 90^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。このとき、公知のウレタン化触媒を用いてもよい。ブロック化率は、20モル%以上が好ましく、特に30～50モル%が好ましい。ブロック化率が低す

ぎる場合は、被膜の強度や耐久性が不十分となりやすい。また中和は、20ー50℃の通常の中和反応条件に従って行うことができる。

[0045] 次いで、前記混合物を水に乳化させて、水又はアミンによる鎖延長反応を行う。鎖延長剤としては、水の外、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ジエチレントリアミン、N-アミノエチル-N-エタノールアミン等の(数平均)分子量500未満の低分子ポリアミンが挙げられる。

[0046] 低分子ポリアミンを用いる場合は、あらかじめ水にポリアミンを溶解させておき、このポリアミン水溶液に、前述の(A)と(B)の混合物を仕込んで、乳化及び鎖延長反応を行う方法や、前述の(A)と(B)の混合物を水に乳化させた後、水にポリアミンを溶解させたポリアミン水溶液を仕込んで鎖延長反応を行う方法等が行われる。

[0047] 鎖延長反応時は、イソシアネート基と水との反応による脱炭酸ガス反応が起こるため、反応系は密閉しないことが肝要である。

[0048] 炭酸ガスの発生が止まり、イソシアネート基が残存しなくなった時点が反応の終点となる。なお、鎖延長時における反応温度は20ー50℃が好ましい。

[0049] 本発明によって得られるポリウレタンエマルジョンの平均粒径は500nm以下が好ましく、特に300nm以下が好ましい。平均粒径が大きすぎる場合は、沈殿物や浮遊物が発生する場合がある。

[0050] 本発明によって得られた水性ポリウレタンエマルジョンには、水系システムで慣用される添加剤や助剤を配合できる。この添加剤や助剤としては、例えば、顔料、染料、防腐剤、防カビ剤、抗菌剤、揺変剤、ブロッキング防止剤、分散安定剤、粘度調節剤、造膜助剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、無機及び有機充填剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、補強材、触媒等が挙げられる。

[0051] 本発明によって得られたポリウレタンエマルジョンを用いた水性コーティング剤について説明する。

[0052] 本発明によって得られたポリウレタンエマルジョンを用いた水性コーティング剤の使用方法としては、基材に塗布し、乾燥後加熱して被膜を形成させる。基材塗布時の温度は、塗布時のタレ等を防ぐため、80℃未満好ま

しくは常温である。基材は、コーティング剤塗布後に加熱硬化させるため耐熱性があるものが好ましく、具体的には熱変形温度が80℃以上であるものが好ましい。このような基材としては例えば、鉄、銅、アルミニウム、ステンレス等の金属系基材、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルホン樹脂等の耐熱プラスチック、セラミックス、ガラス、コンクリート、石材等が挙げられる。本発明においては金属系基材が好ましい。コーティング剤の塗布量は、固形分100質量%換算で1〜300g/m²、特に1〜200g/m²であることが好ましい。

- [0053] 塗布方法としては、ドクターブレード、リバースロール、グラビアロール、スピンナーコート、エクストルーダ、スプレーコート、ディップコート、フローコート、ワイヤーコート等による公知の方法が用いられる。
- [0054] コーティング剤を基材に塗布した後、温度を80〜300℃、好ましくは100〜280℃で加熱硬化させる。また、加熱時間は10秒間〜10分間であることが好ましく、特に20秒間〜5分間が好ましい。本発明は短時間で被膜強度が発現することが可能であるため、長すぎる加熱時間は、エネルギーの浪費であるばかりか、コーティング剤層に不必要な熱履歴を与えることになる。
- [0055] 従来の一液タイプの水性コーティング剤は、被膜物性が必ずしも十分でなく、特に耐久性に不満があるものであったが、本発明のポリウレタンエマルジョンを用いた水性一液コーティング剤は、二液タイプに匹敵する被膜物性を示す。また、一液で十分な物性を有するので、使用直前の液配合という工程が不要となり、配合ミスによる被膜物性の不良が起こらないという利点を有する。

実施例

- [0056] 本発明について、実施例、比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、実施例、比較例において、「%」は全て「質量%」を意味する。
- [0057] [イソシアヌレート変性無黄変ポリイソシアネートの製造] 合成例1 攪拌機、温度計、窒素シール管、及び冷却器を装着した容量:500mlの反応器に、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI) 300gと、1, 3-ブタンジオール(1, 3-BD) 2. 8gとを仕込んだ後、該反応器内を窒素置換して、攪拌しながら反応温度80℃に加温し、同温度で2

時間反応させた。この反応液のイソシアネート含量を測定したところ、48.6%であった。次に触媒としてカプリン酸カリウム0.06g、助触媒としてフェノール0.3gを加え、60℃で6時間イソシアヌレート化反応を行った。この反応液に停止剤としてリン酸を0.042g加え、反応温度で1時間攪拌後、遊離HDIを120℃、1.3kPaの条件下で薄膜蒸留により除去して、イソシアヌレート変性ポリイソシアネートNCO-1を得た。NCO-1は、淡黄色透明液体、イソシアネート含量21.3%、25℃の粘度2,200mPa・s、遊離HDI含有量0.3%であった。

[0058] [ノニオン性極性基含有ポリイソシアネートの製造] 合成例2 合成例1と同様な装置に、NCO-1を300g、数平均分子量400のメキシポリエチレングリコールを48g仕込み、該反応器内を窒素置換して、攪拌しながら反応温度80℃に加温し、同温度で2時間反応させて、イソシアヌレート変性ポリイソシアネートNCO-2を得た。NCO-2は、淡黄色透明液体、イソシアネート含量16.9%、25℃の粘度2,300mPa・s、遊離HDI含有量0.3%であった。

[0059] [ポリウレタンエマルジョンの製造] 実施例1 攪拌機、温度計、窒素シール管、及び冷却器を装着した容量:3,000mlの反応器に、ポリオール-1を188.5g、2,2-ジメチロールブタン酸(DMBA)を55.8g、ジプロピレングリコールジメチルエーテル(DMFDG)を118g仕込み、90℃で10分間、加熱溶解させた。60℃に冷却後、イソホロンジイソシアネート(IPDI)を217.6g、ジオクチルチンジラウレート(DOTDL)を0.04g仕込み、80℃で2時間反応させて、カルボキシル基含有イソシアネート基末端プレポリマー溶液を得た。このプレポリマー溶液のイソシアネート含量は3.07%、プレポリマー中のカルボン酸導入量は0.75mmol/gであった。次いで、NCO-2を100g仕込み、均一に混合してから、トリエチルアミン(TEA)を38.1g仕込んでカルボキシル基を中和した後、攪拌しながら水を875g仕込み、乳化・水による鎖延長反応を30℃にて12時間行った。反応の最中は炭酸ガスの発生が確認された。FT-IRによりイソシアネート基の存在が確認されなくなったところで充填して、水性ポリウレタンエマルジョンPU-1を得た。PU-1の固形分は34.9%、平均粒径は46nm、25℃の粘度は139mPa・sであった。

[0060] 実施例2、3、5、比較例2、4 実施例1と同様な反応装置に、表1又は2に示す原料

を用いて、実施例1と同様にして水性ポリウレタンエマルジョンPU-2-5、7、9を得た。PU-9は、沈殿を生じたため、以後の評価を行わなかった。

[0061] 実施例4 実施例1と同様な反応装置に、ポリオール-2を348.4g、DMBAを25.8g、DMFDGを224g仕込み、90℃で10分間、加熱溶解させた。60℃に冷却後、IPDIを108.3g、DOTDLを0.04g仕込み、80℃で2時間反応させて、カルボキシル基含有イソシアネート基末端プレポリマー溶液を得た。このプレポリマー溶液のイソシアネート含量は1.66%、プレポリマー中のカルボン酸導入量は0.35mmol/gであった。次いで、NCO-2を100g仕込み、均一に混合してから、TEAを17.6g仕込んでカルボキシル基を中和した後、攪拌しながら水を1,000g仕込み、乳化させた。乳化後、直ぐにアミン水(水:213g、イソホロンジアミン:193.2g、モノエタノールアミン:7.3gを配合したもの)を仕込み、アミン鎖延長反応を30℃にて12時間行った。FT-IRによりイソシアネート基の存在が確認されなくなったところで充填して、水性ポリウレタンエマルジョンPU-4を得た。PU-4の固形分は35.0%、平均粒径は85nm、25℃の粘度は68mPa・sであった。

[0062] 比較例1 実施例1と同様な反応装置に、ポリオール-1を377.0g、DMBAを111.6g、DMFDGを195g仕込み、90℃で10分間、加熱溶解させた。60℃に冷却後、IPDIを435.2g、DOTDLを0.04g仕込み、80℃で2時間反応させて、カルボキシル基含有イソシアネート基末端プレポリマー溶液を得た。このプレポリマー溶液のイソシアネート含量は3.40%、プレポリマー中のカルボン酸導入量は0.75mmol/gであった。次いで、TEAを76.2g仕込んでカルボキシル基を中和した後、攪拌しながら水を1430g仕込み、乳化・水による鎖延長反応を30℃にて12時間行った。反応の最中は炭酸ガスの発生が確認された。FT-IRによりイソシアネート基の存在が確認されなくなったところで充填して、水性ポリウレタンエマルジョンPU-6を得た。PU-6の固形分は35.1%、平均粒径は35nm、25℃の粘度は154mPa・sであった。

[0063] 比較例3 実施例1と同様な反応装置に、NCO-2を1,000g仕込んだ。次に攪拌しながら水を1447g仕込み、乳化・水による鎖延長反応を30℃にて12時間行った。反応の最中は炭酸ガスの発生が確認された。FT-IRによりイソシアネート基の存在が確認されなくなったところで充填して、水性ポリウレタンエマルジョンPU-8を得た。P

U-8の固形分は40.2%、平均粒径は195nm、25℃の粘度は32mPa・sであった。

[0064] 実施例、比較例の原料の仕込量、製造結果を表1、2に示す。

[0065] [表1]

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
高分子ポリオール(g)					
ポリオール-1	188.5	188.5	234.0		
ポリオール-2				348.4	348.4
カルボキシル基含有低分子グリコール(g)					
DMBA	55.8	55.8	34.6	25.8	25.8
有機ジイソシアネート(g)					
IPDI	217.6	217.6	207.8	108.3	108.3
プレポリマーカルボン酸塩含有量(nmol/g)	0.75	0.75	0.47	0.35	0.35
ウレタン化触媒(g)					
DOTDL	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
希釈剤(g)					
DMFDG	118	138	141	224	191
プレポリマー溶液イソシアネート含量(%)	3.07	3.17	3.18	1.66	1.74
ノニオン性ポリイソシアネート(g)					
NCO-2	100	200	200	100	200
プレポリマー/ノニオン性ポリイソシアネート	100/20	100/40	100/40	100/20	100/40
中和剤(g)					
TEA(乳化前添加)	38.1	38.1	23.6	17.6	17.6
分散媒・鎖延長剤(g)					
水	875	1034	1072	1000	1042
分散媒(g)					
水				213	
アミン水(g)					
鎖延長剤					
IPDA				193.2	
反応停止剤					
MEA				7.3	
製造結果					
水性ポリウレタンエマルジョン名称	PU-1	PU-2	PU-3	PU-4	PU-5
外観	良好	良好	良好	良好	良好
固形分(%)	34.9	35.0	34.9	35.0	35.1
25℃の粘度(mPa・s)	139	73	21	68	65
平均粒径(nm)	46	39	62	85	89

[0066] [表2]

	比較例			
	1	2	3	4
高分子ポリオール(g) ポリオールー1	377.0	188.5		317.0
カルボキシル基含有低分子グリコール(g) DMBA	111.6	55.8		
有機ジイソシアネート(g) IPDI	435.2	217.6		183.0
プレポリマーカルボン酸塩含有量(mmol/g)	0.75	0.75	—	0.0
ウレタン化触媒(g) DOTDL	0.04	0.04		0.04
希釈剤(g) DMFDG	195	138		208
プレポリマー溶液イソシアネート含量(%)	3.40	3.17	—	2.26
ポリイソシアネート(g) ノニオン性ポリイソシアネート NCO-2 非ノニオン性ポリイソシアネート NCO-1		200	1000	500
プレポリマー／ポリイソシアネート	100/0	100/40	0/100	100/100
中和剤(g) TEA(乳化前添加)	76.2	38.1		
分散媒・鎖延長剤(g) 水	1430	1031	1447	1613
製造結果 水性ポリウレタンエマルジョン名称 外観 固形分(%) 25℃の粘度(mPa・s) 平均粒径(nm)	PU-6 良好 35.1 154 35	PU-7 良好 34.9 68 66	PU-8 良好 40.2 32 195	PU-9 沈殿

[0067] 実施例1〜5、比較例1〜4、表1〜2においてポリオールー1: 1, 6-ヘキサンジオールとジエチルカーボネートから得られる数平均分子量500のポリカーボネートジオールポリオールー2: 1, 6-ヘキサンジオールとジエチルカーボネートから得られる数平均分子量2, 000のポリカーボネートジオールDMBA: 2, 2-ジメチロールブタン酸IPDI: イソホロンジイソシアネートDOTDL: ジオクチルチンジラウレートDMFDG: ジプロピレングリコールジメチルエーテルTEA: トリエチルアミンIPDA: イソホロンジアミンMEA: モノエタノールアミン

[0068] [水性一液コーティング剤評価] 応用実施例1 アルミニウム板にPU-1を乾燥膜厚が50 μ mになるように塗布し、室温で2時間静置後、220℃で150秒間の条件で焼き付けして被膜を形成させ、評価サンプルを得た。この評価サンプルを用いて以

下の評価試験を行った。結果を表3に示す。被膜外観 JIS K5400の塗膜外観試験に則って行った。評価 ○:良好 ×:ヒビやワレが確認される鉛筆硬度試験 JIS K5400の鉛筆引っかき値試験の手かき法に則って行った。耐アルカリ性 5%炭酸ナトリウム水溶液を被膜に一滴、滴下してスライドガラスをその上に被せる。この状態で室温にて1時間放置した後、被膜の外観を評価した。評価 ○:変化なし

×:白化等の変化が確認される耐溶剤性試験 脱脂綿にメチルエチルケトンをしみ込ませ、被膜表面を200回擦り付け、被膜外観を評価した。評価 ○:変化なし

×:白化等の変化が確認される

[0069] 応用実施例2～5、応用比較例1～3 PU-2～8について、応用実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

[0070] [表3]

	応 用 実 施 例					応 用 比 較 例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
水性ポリウレタン エマルジョン	PU-1	PU-2	PU-3	PU-4	PU-5	PU-6	PU-7	PU-8
被膜外観	○	○	○	○	○	○	×	×
鉛筆硬度	H B	H B	H B	2 B	2 B	H B	F	H B
耐アルカリ性	○	○	○	○	○	×	○	○
耐溶剤性	○	○	○	○	○	×	○	○

[0071] 実施例の水性ポリウレタンエマルジョンを用いた水性一液コーティング剤は、どれも良好な結果であった。一方、比較例においては、PU-6はノニオン性極性基含有ポリイソシアネートを用いていないために、被膜の耐久性が悪いものであった。また、非ノニオン性極性基含有ポリイソシアネートを用いたPU-7やカルボキシル基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを用いていないPU-8は被膜外観が悪いものであった。

請求の範囲

- [1] 有機ジイソシアネート(a1)、高分子ポリオール(a2)、及びカルボキシル基含有低分子グリコール(a3)を反応させて、カルボキシル基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)を製造し、これとノニオン性極性基含有ポリイソシアネート(B)を混合してから、系中のカルボキシル基を中和剤(C)にて中和させ、その後前記混合物を水に乳化・水による鎖延長反応させることを特徴とする、水性一液コーティング剤用ポリウレタンエマルジョンの製造方法。
- [2] 有機ジイソシアネート(a1)、高分子ポリオール(a2)、及びカルボキシル基含有低分子グリコール(a3)を反応させて、カルボキシル基含有イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)を製造し、これとノニオン性極性基含有ポリイソシアネート(B)を混合してから、系中のカルボキシル基を中和剤(C)にて中和させ、その後前記混合物を水に乳化させてアミンによる鎖延長反応を行うことを特徴とする、水性一液コーティング剤用ポリウレタンエマルジョンの製造方法。
- [3] 有機ジイソシアネート(a1)が、脂肪族ジイソシアネート及び／又は脂環族ジイソシアネートであることを特徴とする、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [4] 高分子ポリオール(a2)が、カーボネート骨格を有することを特徴とする、請求項1から3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [5] ノニオン性極性基含有ポリイソシアネート(B)が、脂肪族ジイソシアネート及び／又は脂環族ジイソシアネートの、イソシアヌレート変性体又はイソシアヌレート変性を含む複合変性体であることを特徴とする、請求項1から4のいずれか1項に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001387

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C09D175/04, C08G18/78, C09D5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09D175/04, C08G18/78, C09D5/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-211110 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 31 July, 2002 (31.07.02), Claims; Par. No. [0054] (Family: none)	1-5
A	JP 2003-183574 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 03 July, 2003 (03.07.03), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 2003-226728 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 12 August, 2003 (12.08.03), Claims (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 April, 2005 (27.04.05)

Date of mailing of the international search report
17 May, 2005 (17.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001387

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-253199 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 2003-253200 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 2001-213935 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 07 August, 2001 (07.08.01), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 11-228654 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 24 August, 1999 (24.08.99), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 7-507086 A (Abeshia Besurotemu Vennootschap), 03 August, 1995 (03.08.95), Claims & WO 93/24551 A1 & EP 643734 A1	1-5
P,A	JP 2004-107496 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 08 April, 2004 (08.04.04), Claims (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C09D175/04, C08G18/78, C09D5/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C09D175/04, C08G18/78, C09D5/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2002-211110 A (旭電化工業株式会社) 2002.07.31, 【特許請求の範囲】【0054】 (FAMILY: NONE)	1-5
A	J P 2003-183574 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 2003.07.03, 【特許請求の範囲】 (FAMILY: NONE)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.04.2005

国際調査報告の発送日 17.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安藤 達也

4V

9285

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2003-226728 A (旭電化工業株式会社) 2003.08.12, 【特許請求の範囲】 (FAMILY: NONE)	1-5
A	J P 2003-253199 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 2003.09.10, 【特許請求の範囲】 (FAMILY: NONE)	1-5
A	J P 2003-253200 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 2003.09.10, 【特許請求の範囲】 (FAMILY: NONE)	1-5
A	J P 2001-213935 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 2001.08.07, 【特許請求の範囲】 (FAMILY: NONE)	1-5
A	J P 11-228654 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 1999.08.24, 【特許請求の範囲】 (FAMILY: NONE)	1-5
A	J P 7-507086 A (アベシア ベスローテム ベンノットシヤップ) 1995.08.03, 【特許請求の範囲】 & WO 93/24551 A1 & EP 643734 A1	1-5
P, A	J P 2004-107496 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 2004.04.08, 【特許請求の範囲】 (FAMILY: NONE)	1-5